

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297561

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 4/12

(21)Application number : 10-097721

(71)Applicant : NEC CORP  
TOKIN CERAMICS CORP

(22)Date of filing : 09.04.1998

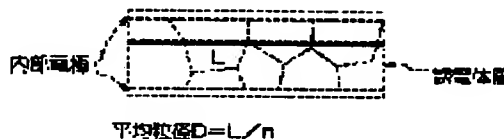
(72)Inventor : MORI TORU  
OCHI ATSUSHI  
HORIGUCHI TADAHIKO  
ITO SHINJI

## (54) MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR USING COMPLEX PEROVSKITE COMPOUND

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a multilayer ceramic capacitor for realizing downsizing and high-capacity by reducing the thickness of dielectrical layers using a relaxer and whose reliability will not be reduced, even if crystal grains of dielectric ceramics are grown adequately during firing.

**SOLUTION:** A complex perovskite compound expressed as  $ABO_3$  containing W ions at its B site and having 0.975 or more and less than 1.0 for the ratio of A site ions to B site ions comprises constituting material for a dielectric layer. A multilayer ceramic capacitor has a structure alternately laminating dielectric layers and internal electrodes. For the thickness of the dielectric layer is  $1\ \mu\text{m}$  or more and less than  $9\ \mu\text{m}$ , the average particle size of the crystal grains comprising the dielectric layer is equal to the thickness of the dielectric layer or exceed it by more than  $3\ \mu\text{m}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297561

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 G 4/12

識別記号

3 4 9

3 5 8

F I

H 0 1 G 4/12

3 4 9

3 5 8

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-97721

(22) 出願日 平成10年(1998)4月9日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000239736

トーキンセラミクス株式会社

兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地

(72) 発明者 森 透

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(72) 発明者 越智 篤

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合ペロブスカイト化合物を用いた積層セラミックコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 リラクサを用いて誘電体層の薄膜化を行って積層セラミックコンデンサの小型高容量化を図り、かつ焼成中に十分誘電体セラミックスの結晶粒子を成長させても信頼性が低下しないような積層セラミックコンデンサを提供する。

【解決手段】  $ABO_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物のBサイトにWイオンを含み、かつAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/Bが0.975以上1.0未満である複合ペロブスカイト化合物を誘電体層の構成材料とし、該誘電体層と内部電極が交互に積層された構造を有し、かつ該誘電体層の厚さが $1\mu m$ 以上 $9\mu m$ 未満である積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が誘電体層の厚さと等しいか、ないしは $3\mu m$ を超えることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{ABO}_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物のBサイトにWイオンを含み、かつAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/Bが0.975以上1.0未満である複合ペロブスカイト化合物を誘電体層の構成材料とし、該誘電体層と内部電極が交互に積層された構造を有し、かつ該誘電体層の厚さが $1\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 未満である積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が誘電体層の厚さと等しいか、ないしは $3\mu\text{m}$ を超えることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】 前記複合ペロブスカイト化合物のAサイトにPbイオンを95%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】 前記複合ペロブスカイト化合物のBサイトにMgイオン、Znイオンの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】 前記 $\text{ABO}_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物に対して、Mnイオンとして1mol%以下の、MnOもしくは他のマンガン化合物を添加したものを誘電体層の構成材料とすることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】 前記内部電極が銀パラジウム合金であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 前記銀パラジウム合金における銀の比率が50%以上90%以下であることを特徴とする請求項5に記載の積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は $1000^\circ\text{C}$ 以下の低温で焼結する積層セラミックコンデンサに関する。特に誘電体層の一層当たりの厚さが $9\mu\text{m}$ を下回るにも関わらず高い信頼性、および高い比誘電率を有する高誘電率系積層セラミックコンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 積層セラミックコンデンサには $\text{BaTiO}_3$  あるいは $\text{PbTiO}_3$  を主体とした、ペロブスカイト構造を有する誘電体材料が広く用いられている。近年、積層セラミックコンデンサの小型高容量化が急速に進んでいるが、その手段としては誘電体層を薄くする、または誘電体の比誘電率を高くすることが有効である。特に誘電体層を薄くすることは積層セラミックコンデンサの小型化にも貢献するため特に有効である。誘電体層を薄くするためには、焼結後の誘電体セラミックの結晶粒子が緻密でかつ十分に粒径が小さいことが必要とされている。

【0003】 一般に $\text{BaTiO}_3$  ベースの誘電体の焼結

には $1300^\circ\text{C}$ ～ $1400^\circ\text{C}$ という高温が必要であるのに対して、リラクサは $1000^\circ\text{C}$ 以下で焼結することから銀リッチの銀パラジウム合金を内部電極に使えるため、コスト的にメリットが非常に高い。また、 $\text{BaTiO}_3$  ベースの誘電体はJIS規格のX7R特性( $-55^\circ\text{C}$ ～ $125^\circ\text{C}$ で $20^\circ\text{C}$ を基準とした容量変化率が $\pm 15\%$ 以内)を満たすもので比誘電率は約 $2000\sim 3000$ 、Y5V特性( $-30^\circ\text{C}$ ～ $85^\circ\text{C}$ で容量変化率が $+22\%\sim -82\%$ )を満たすもので $12000\sim 15000$ 程度である。それに対してリラクサではY5V特性を満たすもので比誘電率が $20000$ 以上のものが数多く報告されている。したがって積層セラミックコンデンサの高容量化のためには比誘電率の面からもリラクサは好ましいといえる。

【0004】 しかし $\text{BaTiO}_3$  ベースの誘電体材料を用いた場合、誘電体層の厚さは $5\mu\text{m}$ を下回るものも開発されているが、Pbを含む複合ペロブスカイト化合物(以下リラクサと称す)を誘電体材料として用いた場合、誘電体層の厚さが数十 $\mu\text{m}$ の積層セラミックコンデンサでは結晶の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上のものもある。しかし誘電体層の厚さの薄い方は $7\mu\text{m}$ までのものしか報告されていない(例えばProceedings of IEMT/IMC '97 Symposium, pp378)。なお、その場合でも結晶粒子の粒径は約 $2\mu\text{m}$ である。

【0005】 リラクサが薄い誘電体層の積層セラミックコンデンサに不向きとされているのは、一般にリラクサはセラミック粉末が焼結して緻密化すると同時に著しい粒成長を伴って比誘電率が高くなるが、その一方で機械的強度が下がり、結果として信頼性が得られなくなること起因する。粒成長の弊害への対処として、例えば機械的強度を高めるために、特開平8-198675号公報にあるように焼結後のセラミックの平均粒径を $2\sim 5\mu\text{m}$ で最大粒径と最小粒径の比が $4\sim 6$ になるように調整することが開示されている。また、特開平5-190376号公報には絶縁耐圧の劣化を避けるためにリラクサの焼結体の平均粒径を $3\mu\text{m}$ 以下にすることが開示されている。粒成長を促進するにはリラクサのA/Bサイトの比率を1.0以上にすることが効果的である。しかしこの場合信頼性の確保が難しい。

【0006】 一方、粒成長を抑制するにはリラクサのA/Bサイトの比率を1未満にすることが効果的であるが、その場合比誘電率が犠牲になる場合が多い。その極端なケースとして、リラクサを薄膜コンデンサに応用する技術が挙げられる。例えば特開平7-183165号公報にあるようにDRAMのセルに適用する技術が開示されているが、この場合粒径は数十nmから数百nm程度であり、比誘電率はせいぜい $200$ 程度であり、本来の高い誘電率が得られない。したがってリラクサを誘電体に用いた場合、比誘電率を十分に高くなるように結晶粒子を成長させ、かつ誘電体層が十分に薄い積層セラミ

ックコンデンサは実現していなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】高い比誘電率が得られかつ1000℃以下の低温焼結が可能なリラクサを、十分にその結晶粒子を成長させて積層セラミックコンデンサに適用することは、積層セラミックコンデンサの小型高容量化および低コスト化のために有効である。しかしリラクサは焼成中に粒成長させると信頼性の面から誘電体の薄層化には向かないという問題点がある。

【0008】そこで本発明の目的は、リラクサを用いて誘電体層の薄膜化を行って積層セラミックコンデンサの小型高容量化を図り、かつ焼成中に十分誘電体セラミックスの結晶粒子を成長させても信頼性が低下しないような積層セラミックコンデンサを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を満たすために、本発明では、 $ABO_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物のBサイトにWイオンを含み、かつAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/Bが0.975以上1.0未満である複合ペロブスカイト化合物を誘電体層の構成材料とし、該誘電体層と内部電極が交互に積層された構造を有し、かつ該誘電体層の厚さが1μm以上9μm未満である積層セラミックコンデンサにおいて、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径が誘電体層の厚さと等しいか、ないしは3μmを越えることを特徴としている。

【0010】さらに上記複合ペロブスカイト化合物のAサイトにPbイオンを95%以上含有するもの、および/またはBサイトにMgイオン、Znイオンの少なくとも1種を含むものを積層セラミックコンデンサに用いることを特徴としている。また、これらの複合ペロブスカイト化合物 $ABO_3$  に対して、Mnイオンとして1mol%以下の、MnOもしくは他のマンガン化合物を添加したものを誘電体層の構成材料とすることを特徴としている。また、これらの積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極が銀パラジウム合金であることを特徴としており、さらにまた該銀パラジウム合金における銀の比率が50%以上90%以下であることを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、リラクサすなわち $ABO_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物のAサイトイオンとBサイトイオンの比率A/B $\geq 1$ では焼結が促進されてより低温で焼結できるようになる反面、焼結体の粒界に第二相が残留しやすく信頼性を悪くする原因となる。一方A/B<1では粒界に第二相が残留しにくくなるが、Aサイトの不足率が大きくなると焼結が阻害され低温焼結の特徴が生かせなくなる。その影響を極力抑えうる限界が不足率2.5%、すなわちA/B=0.975である。

【0012】誘電体層の厚さに関しては、リラクサを用いた積層セラミックコンデンサにおいて誘電体層間の厚さが7μm、結晶粒径が約2μmという公知例があるので、誘電体層一層に3個の結晶粒子が存在すれば、信頼性は確保できるといえる。したがって結晶粒径の下限を3μmとすると有効誘電体層の厚さが9μm以上であれば、粒成長をさせても公知例から信頼性が確保できることが推定される。

【0013】有効誘電体層の厚さが9μmを下回る積層セラミックコンデンサにおいては、従来技術にあるようにセラミックスの平均粒径が3μm以下では誘電体層一層当たり三倍以上の結晶粒子が存在する。しかし平均粒径が3μmを越えると誘電体層一層当たりの結晶粒子の数が場所によってはそれ以下になるため、結晶粒子の粒界相、いわゆる第二層の存在の有無が信頼性に大きな影響を及ぼす。すなわちリラクサのAサイトのBサイトに対する存在比が本発明の比率に限定される。一方誘電体層の厚さが3μmを下回ると、一層当たり結晶粒子が一個しか存在しなくても平均粒径は3μm以下になる。その場合においても誘電体の比誘電率をできるだけ大きくしようとすれば一層当たり結晶粒子一個が望ましいが、やはり本発明のA/Bサイト比率を満たすことが必要である。なお、誘電体層一層の厚さが1μm以下になるとたとえ一層当たり結晶粒子一個でも結晶粒径が1μm以下になって比誘電率が低くなるので有益とはいえない。

【0014】以上述べた理由により、本発明の積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体層の厚さは1μm以上9μm未満、誘電体層を構成する結晶粒子の平均粒径は誘電体層の厚さと等しいか、ないしは3μmを越えることをその構成要件とするものである。

【0015】本発明における $ABO_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物のAサイトは、Pbイオンが主であることが好ましいが、一部Ba、SrまたはCaイオンで置換されていても同様の効果が得られる。しかしその置換比率が5%を越えると焼結が阻害され低温焼結の特徴が得られにくくなる。したがって、複合ペロブスカイト化合物のAサイトにPbイオンを95%以上含有するのが好適である。また、複合ペロブスカイト化合物には数多くの組み合わせがあり得るが、1000℃以下で焼結させるためにはBサイトの主成分組成にWイオンを含む必要があり、更にMgイオン、Znイオンの少なくとも1種を含むことが望ましい。またZnイオンと共にNbイオンを含むものも同様に使用できる。具体的にいえば、本発明で用いる $ABO_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物の好適な例は、 $Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  等である。これらを含まないものは焼結温度が1000℃ないし1000℃を越えるため、効果は認められるもののあまり望ましくない。ま

た、積層セラミックコンデンサ用の誘電体材料には通常 Mn が添加されるが、Mn の添加量が Mn として 1 mol % を越えると焼結が阻害されるので問題がある。したがって、本発明においては、 $ABO_3$  で表わされる複合ペロブスカイト化合物に対して、Mn イオンとして 1 mol % 以下の、MnO もしくは他のマンガン化合物を添加したものを誘電体層の構成材料とするのが好ましい。

【0016】また、リラクサを用いた積層セラミックコンデンサには内部電極に銀パラジウム合金が使われることがほとんどであるが、該合金における Ag の比率が 90 % を越えると融点が 1000℃ 以下になるため好ましくない。一方 Pd の比率を増加させると信頼性は向上するもののコストアップにもつながるので、Pd の比率は 50 % 未満であることが望ましい。

【0017】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例を用いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0018】実施例 1

誘電体材料に用いるリラクサ主成分組成を  $30Pb(Mg1/2W1/2)O_3 - 30Pb(Ni1/3Nb2/3)O_3 - 40PbTiO_3$  とし、副成分として  $Pb(Mn1/3Nb2/3)O_3$  を主成分 1 mol に対して 1.0 mol % 添加した。さらに主成分 1 mol に対して  $PbO$  を 1.0 mol % 減じた組成を選んだ。誘電体粉末は通常の酸化物法によって合成した。すなわち、各成分の酸化物 ( $PbO$ 、 $MgO$ 、 $WO_3$ 、 $NiO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $MnCO_3$ ) を所定の比率になるように秤量し鉛芯樹脂ボールと樹脂ポットで水を媒体として 72 時間混合し、濾過、乾燥を経て 750~800℃ で仮焼した後再び前記ボールミルで 72 時間粉碎し、乾燥させることによって誘電体粉末を得た。誘電体粉末の粒径はグリーンシートの薄層化のために 0.3 μm 以下が望ましい。得られた誘電体粉末を有機バインダと共に有機溶媒中に分散させてスラリーを作製し、キャリアフィルムの上にドクターブレード法で 8 μm の厚さのセラミックグリーンシートを作製した。グリーンシート上に内部電極として銀パラジウムペーストをスクリーン印刷法で印刷し、乾燥後グリーンシートをキャリアフィル

ムから剥離し、切断、積層、熱圧着した後に所定のチップの形状に切断して積層セラミックコンデンサの生積層体を得た。用いた内部電極の銀パラジウム比は銀 75 % パラジウム 25 %、内部電極を印刷したシートの積層数は 80 枚とした。生積層体を 450℃~500℃ でバインダを分解した後 900℃~1000℃ で焼成した。焼成したチップコンデンサの両端に銀ペーストを焼き付けることによって端子電極を形成し積層セラミックコンデンサを作製した。

【0019】作製した積層セラミックコンデンサの破断面の走査電子顕微鏡 (SEM) による 2 次電子像から焼結体の結晶粒子の平均粒径を図 1 に示した方法で求めた。すなわち写真上に結晶粒子のみを横切るように長さ L の直線を引き、その直線が横切る結晶粒子数を n としたときの  $L/n$  を平均粒径 D とした。作製した積層セラミックコンデンサの平均粒径と比誘電率と焼成温度との関係を図 2 に、平均粒径と絶縁抵抗と焼成温度との関係を図 3 に、平均粒径と絶縁破壊電圧 (10 P の平均値) と焼成温度との関係を図 4 に、信頼性評価試験における絶縁抵抗の累積不良数のデータを表 1 にそれぞれ示した。比誘電率は、LCR メータを用いて 1 kHz~1 V rms の交流を印加して測定した静電容量から計算によって求めた。計算式は以下の通りである。

$$\epsilon = Cd / \epsilon_0 S (n - 1)$$

ここで  $\epsilon$  は比誘電率、 $\epsilon_0$  は真空中での誘電率、d は誘電体の有効層の厚み、S は内部電極の有効重なり面積、n は内部電極が形成されている誘電体の層数を示す。

d、S は試料の断面観察によって求めた。

【0020】絶縁抵抗は 10 VDC を印加後 60 秒後のリーク電流値から計算で求めた。絶縁破壊電圧は印加電圧を 20 V/秒で昇圧し、コンデンサに 1 mA の電流が流れた時の電圧値を絶縁破壊電圧とした。信頼性評価試験は 125℃ で定格電圧 × 2 の電圧を印加したとき、および 85℃ - 85~95 % RH % の高温高湿下で定格電圧 × 1 の電圧を印加したときの絶縁抵抗の経時変化を測定することによって調べた。本実施例においては定格電圧を 10 V とした。

【0021】

【表 1】

		100H	250H	500H	750H	1000H	2000H	3000H
高温負荷試験 125℃20 DCV	880℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	900℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	920℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	940℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	960℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	980℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
耐湿負荷試験 85℃10 DCV 85~95RH%	880℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20
	900℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	920℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	940℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	960℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	980℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

### 実施例 2

誘電体材料に用いるリラクサ主成分組成を  $50\text{Pb}(\text{Mg}1/2\text{W}1/2)\text{O}_3 - 20\text{Pb}(\text{Zn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3 - 30\text{PbTiO}_3$  とし、副成分として  $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3$  を主成分  $1\text{mol}$  に対して  $0.5\text{mol}\%$  添加し、さらに主成分  $1\text{mol}$  に対して  $\text{PbO}$  を  $2.5\text{mol}\%$  減じた組成を用いた。誘電体粉末、積層セラミックコンデンサは実施例 1 に示した方法に従って作製した。積層セラミックコンデンサの平均\*

\* 粒径および比誘電率と焼成温度との関係を図 5 に、平均粒径と絶縁抵抗と焼成温度との関係を図 6 に、平均粒径と絶縁破壊電圧と焼成温度との関係を図 7 に、信頼性評価試験における絶縁抵抗の累積不良数のデータを表 2 にそれぞれ示した。各特性の測定方法は実施例 1 に示した方法に従った。

【0022】

【表 2】

		100H	250H	500H	750H	1000H	2000H	3000H
高温負荷試験 125℃20 DCV	860℃	0/50	0/50	0/50	0/50	1/50	1/50	2/50
	880℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	900℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	920℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	940℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	960℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	980℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	1/50
耐湿負荷試験 85℃10 DCV 85~95RH%	860℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20	2/20
	880℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	900℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	920℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	940℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	960℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	980℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

### 比較例 1

誘電体材料に用いるリラクサ主成分組成を  $30\text{Pb}(\text{Mg}1/2\text{W}1/2)\text{O}_3 - 30\text{Pb}(\text{Ni}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3 - 40\text{PbTiO}_3$  とし、副成分として  $\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3$  を主成分  $1\text{mol}$  に対し

て  $1.0\text{mol}\%$  添加した。実施例 1 とは異なり、 $\text{PbO}$  は B サイトイオンの総数に対して化学量論量とした。誘電体粉末、積層セラミックコンデンサは実施例 1 に示した方法に従って作製した。積層セラミックコンデンサの平均粒径および比誘電率と焼成温度との関係を図 8

に、平均粒径および絶縁抵抗と焼成温度との関係を図9に、平均粒径および絶縁破壊電圧と焼成温度との関係を図10に、信頼性評価試験における絶縁抵抗の累積不良数のデータを表3にそれぞれ示した。各特性の測定方法\*

\*は実施例1に示した方法に従った。

【0023】

【表3】

		100H	250H	500H	750H	1000H	2000H	3000H
高温負荷試験 125℃20 DCV	880℃	0/50	0/50	1/50	1/50	2/50	2/50	2/50
	900℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	1/50	1/50
	920℃	0/50	2/50	5/50	6/50	15/50	18/50	32/50
	940℃	0/50	3/50	12/50	18/50	35/50	50/50	
	960℃	34/50	50/50					
	980℃	50/50						
耐湿負荷試験 85℃10 DCV 85~95RH%	880℃	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	2/20	2/20
	900℃	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	1/20
	920℃	0/20	1/20	1/20	1/20	2/20	4/20	6/20
	940℃	2/20	2/20	3/20	4/20	5/20	5/20	7/20
	960℃	5/20	8/20	13/20	15/20	20/20		
	980℃	12/20	20/20					

【0024】

【発明の効果】本発明が、電気的特性（比誘電率、絶縁抵抗）、破壊電圧、高温負荷特性、耐湿負荷特性に及ぼす信頼性評価に及ぼす効果は、実施例と比較例を見れば明らかである。すなわち、WあるいはWとZnを含む組成系では、PbOを減らした組成を誘電体に用いても900℃前後の焼成で十分に比誘電率が高くなる。結晶の平均粒径が大きくなると比誘電率が大きくなるという傾向は実施例、比較例いずれにおいても見られるが比誘電率が15000を上回るには焼結体結晶の平均粒径が3μmを越える必要があるといえる。平均粒径が3μmを越えても、実施例においては絶縁抵抗、破壊電圧の低下は特に見られない。また高温負荷試験、耐湿負荷試験においても故障による絶縁抵抗の低下はほとんど見られない。880℃、ないし860℃焼成で不良が発生しているがこれは焼成温度が低いために焼結が若干不十分であるためと考えられる。

【0025】それに対して比較例においては、平均粒径が3μmを越えるまで焼成すると比誘電率は高くなるが絶縁抵抗、破壊電圧は低下し、特に高温負荷試験、耐湿負荷試験においては焼成温度が高くなるにしたがって故障による絶縁抵抗不良の累積数が著しく増加する。

【0026】このように実施例に示した組成以外でも焼成温度は多少高くなるものの実施例に示した結果と同様の傾向が得られる。また、組成比によって比誘電率は大きく変わるが、誘電体本来の比誘電率を得るにはやはり、結晶の平均粒径を3μm以上にすることが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】積層セラミックコンデンサの断面写真から結晶粒子の平均粒径を求める方法の模式図。

【図2】実施例1における積層セラミックコンデンサの静電容量から計算で求めた比誘電率の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図3】実施例1における積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図4】実施例1における積層セラミックコンデンサの破壊電圧（BDV）の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図5】実施例2における積層セラミックコンデンサの静電容量から計算で求めた比誘電率の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図6】実施例2における積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

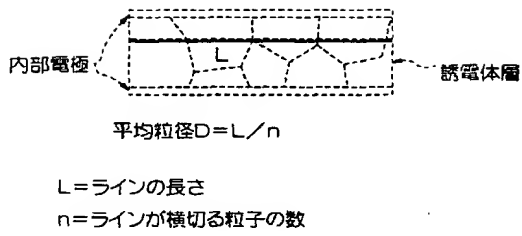
【図7】実施例2における積層セラミックコンデンサの破壊電圧（BDV）の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図8】比較例1における積層セラミックコンデンサの静電容量から計算で求めた比誘電率の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

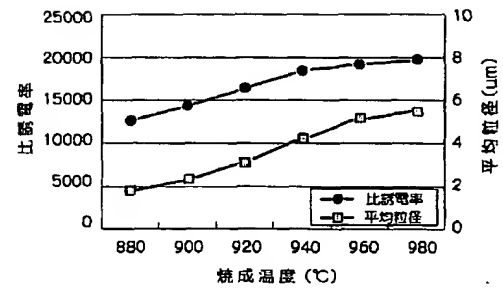
【図9】比較例1における積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

【図10】比較例1における積層セラミックコンデンサの破壊電圧（BDV）の焼成温度に対する依存性を示すグラフ。

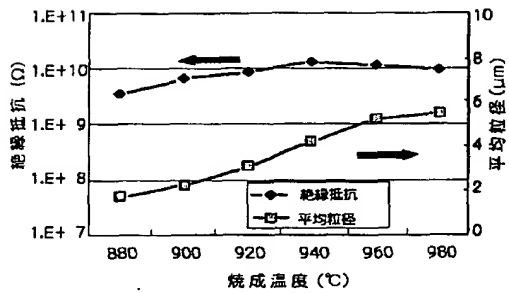
【図1】



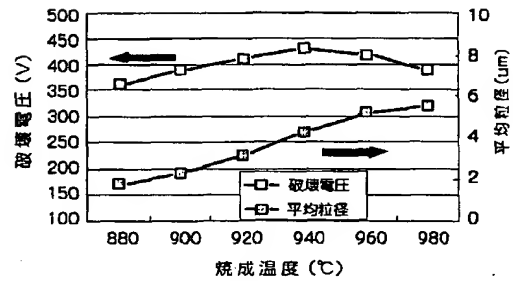
【図2】



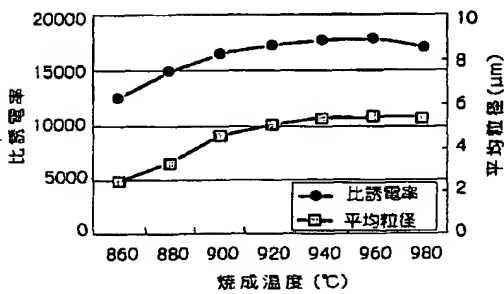
【図3】



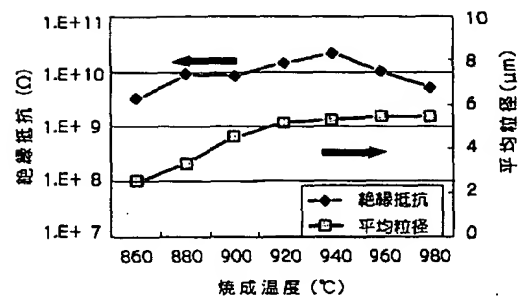
【図4】



【図5】

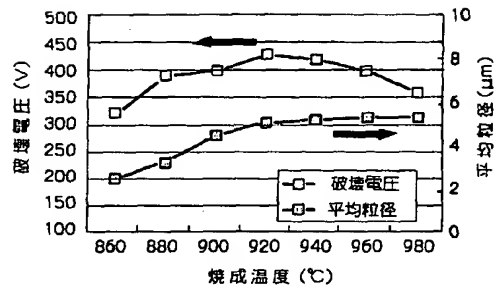


【図6】

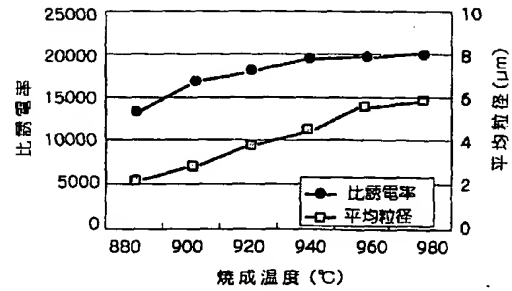




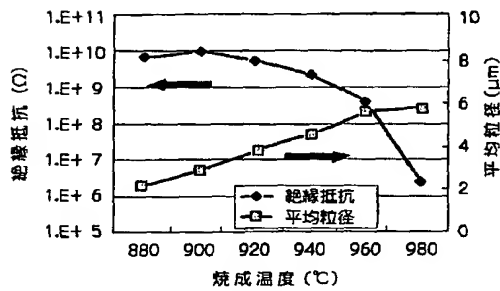
【図7】



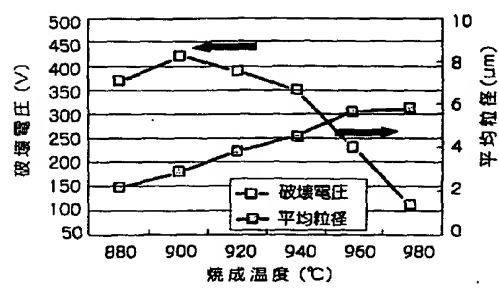
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 堀口 忠彦  
兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 兵庫  
日本電気株式会社内

(72)発明者 伊藤 伸二  
兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 兵庫  
日本電気株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297561

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 4/12

(21)Application number : 10-097721

(71)Applicant : NEC CORP  
TOKIN CERAMICS CORP

(22)Date of filing : 09.04.1998

(72)Inventor : MORI TORU  
OCHI ATSUSHI  
HORIGUCHI TADAHIKO  
ITO SHINJI

## (54) MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR USING COMPLEX PEROVSKITE COMPOUND

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a multilayer ceramic capacitor for realizing downsizing and high-capacity by reducing the thickness of dielectrical layers using a relaxer and whose reliabilty will not be reduced, even if crystal grains of dielectric ceramics are grown adequately during firing.

**SOLUTION:** A complex perovskite compound express as  $ABO_3$  containing W ions at its B site and having 0.975 or more and less than 1.0 for the ratio of A site ions to B site ions comprises constituting material for a dielectric layer. A multilayer ceramic capacitor has a structure alternately laminating dielectric layers and internal electrodes. For the thickness of the dielectric layer is  $1\text{ }\mu\text{m}$  or more and less than  $9\text{ }\mu\text{m}$ , the average particle size of the crystal grains comprising the dielectric layer is equal to the thickness of the dielectric layer or exceed it by more than  $3\text{ }\mu\text{m}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] ABO<sub>3</sub> W ion is included to B site of the perovskite type complex compound expressed. And ratio A/B of A site ion and B site ion makes or more 0.975 the perovskite type complex compound it is [ perovskite type complex compound ] less than 1.0 the component of a dielectric layer. In the stacked type ceramic condenser whose thickness of this dielectric layer it has the structure where the laminating of the internal electrode was carried out to this dielectric layer by turns, and is 1 micrometers or more less than 9 micrometers The stacked type ceramic condenser characterized by the mean particle diameter of the crystal grain child who constitutes a dielectric layer being equal to the thickness of a dielectric layer, or exceeding 3 micrometers.

[Claim 2] The stacked type ceramic condenser according to claim 1 characterized by containing Pb ion 95% or more to A site of the aforementioned perovskite type complex compound.

[Claim 3] The stacked type ceramic condenser according to claim 1 or 2 characterized by including at least one sort of Mg ion and Zn ion to B site of the aforementioned perovskite type complex compound.

[Claim 4] Above ABO<sub>3</sub> Stacked type ceramic condenser given in the claim 1 characterized by making into the component of a dielectric layer what added MnO or other manganese compounds not more than 1mol% as Mn ion to the perovskite type complex compound expressed, or any 1 term of 3.

[Claim 5] A stacked type ceramic condenser given in the claim 1 characterized by the aforementioned internal electrode being a silver palladium alloy, or any 1 term of 4.

[Claim 6] The stacked type ceramic condenser according to claim 5 to which the ratio of the silver in the aforementioned silver palladium alloy is characterized by being 90% or less 50% or more.

---

[Translation done.]

## \*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the stacked type ceramic condenser sintered at low temperature 1000 degrees C or less. Although especially the thickness [ dielectric layer ] of much more a hit is less than 9 micrometers, it is related with the high dielectric constant system stacked type ceramic condenser which has high reliability and high specific inductive capacity.

[0002]

[Description of the Prior Art] In a stacked type ceramic condenser, it is BaTiO<sub>3</sub>. Or PbTiO<sub>3</sub> The dielectric materials which were made into the subject and which have a perovskite structure are used widely. Although small high capacity-ization of a stacked type ceramic condenser is progressing quickly in recent years, as the means, a dielectric layer is made thin, or it is effective to make specific inductive capacity of a dielectric high. It is effective to make especially a dielectric layer thin especially in order to contribute also to the miniaturization of a stacked type ceramic condenser. In order to make a dielectric layer thin, it is needed that the crystal grain child of the dielectric ceramic after sintering is precise, and particle size is fully small.

[0003] general -- BaTiO<sub>3</sub> silver since a relaxer is sintered below 1000 degrees C to the elevated temperature of 1300 degrees C - 1400 degrees C being required for sintering of the dielectric of the base -- since a rich silver palladium alloy can be used on an internal electrode, a merit is very high in cost Moreover, BaTiO<sub>3</sub> The dielectric of the base fulfills the X7R property (the capacity rate of change on the basis of 20 degrees C is less than \*\*15% at -55 degrees C - 125 degrees C) of JIS, and specific inductive capacity fulfills about 2000-3000 and Y5V property (capacity rate of change is +22% - -82% at -30 degrees C - 85 degrees C), and is 12000 to about 15000. Y5V property is filled with a relaxer to it, and many 20000 or more things are reported for specific inductive capacity. Therefore, for high-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser, it can be said that a relaxer is desirable also from the field of specific inductive capacity.

[0004] However, BaTiO<sub>3</sub> Although that in which the thickness of a dielectric layer is less than 5 micrometers when the dielectric materials of the base are used was also developed, when the perovskite type complex compound (a relaxer is called below) containing Pb is used as dielectric materials, in the stacked type ceramic condenser whose thickness of a dielectric layer is dozens of micrometers, a thing 3 micrometers or more also has the mean particle diameter of a crystal. However, only the thing to 7 micrometers is reported by the one where the thickness of a dielectric layer is thinner (for example, Proceedings of IEMT/IMC'97 Symposium, pp378). In addition, a crystal grain child's particle size is about 2 micrometers also in that case.

[0005] Generally, on the other hand, a mechanical strength falls, and it originates in reliability no longer being acquired as a result that the relaxer is made unsuitable for the stacked type ceramic condenser of a thin dielectric layer, although specific inductive capacity becomes high with remarkable grain growth at the same time ceramic powder sinters and makes a relaxer precise. As dealing with the evil of grain growth, in order to raise a mechanical strength, as it is in JP,8-198675,A, adjusting the mean particle diameter of the ceramic after sintering so that the ratio of a maximum droplet size and the minimum particle size may be set to 4-6 by 2-5 micrometers is indicated. Moreover, in order to avoid degradation of isolation voltage to JP,5-190376,A, setting the mean particle diameter of the sintered compact of a relaxer to 3 micrometers or less is indicated. It is effective to carry out the ratio of the A/B site of a relaxer for promoting grain growth 1.0 or more. However, reservation of reliability is difficult in this case.

[0006] Although it is effective to carry out the ratio of the A/B site of a relaxer for on the other hand suppressing grain growth less than one, specific inductive capacity falls victim in many cases in that case. As the extreme case, the technology of applying a relaxer to a thin film capacitor is mentioned. For example, although the technology applied to the cell of DRAM is indicated as it is in JP,7-183165,A, in this case, particle size is about 100nm of numbers from

dozens of nm, specific inductive capacity is about at most 200, and an original high dielectric constant is not obtained. Therefore, when a relaxer was used for a dielectric, the crystal grain child was grown up and the stacked type ceramic condenser with a dielectric layer thin enough was not realized so that it might become high enough about specific inductive capacity.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is effective for high specific inductive capacity to be obtained, and to fully grow up the crystal grain child, and to apply the relaxer in which low temperature sintering 1000 degrees C or less is possible to a stacked type ceramic condenser because of the formation of small high capacity of a stacked type ceramic condenser, and low-cost-izing. However, a relaxer has the trouble of not being suitable in the lamination of a dielectric from the field of reliability, when grain growth is carried out during baking.

[0008] Then, the purpose of this invention is to offer a laminating ceramic condenser with which reliability does not fall even if it performs thin film-ization of a dielectric layer using a relaxer, and it attains small high capacity-ization of a stacked type ceramic condenser and it grows up the crystal grain child of dielectric ceramics enough during baking.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to fill the above-mentioned purpose, at this invention, it is  $ABO_3$ . W ion is included to B site of the perovskite type complex compound expressed. And ratio A/B of A site ion and B site ion makes or more 0.975 the perovskite type complex compound it is [ perovskite type complex compound ] less than 1.0 the component of a dielectric layer. The mean particle diameter of the crystal grain child from whom it has the structure where the laminating of the internal electrode was carried out to this dielectric layer by turns, and the thickness of this dielectric layer constitutes a dielectric layer in 1-micrometer or more stacked type ceramic condenser it is [ stacked type ceramic condenser ] less than 9 micrometers is equal to the thickness of a dielectric layer, or is characterized by exceeding 3 micrometers.

[0010] It is characterized by using for a stacked type ceramic condenser the thing which furthermore contains Pb ion 95% or more to A site of the above-mentioned perovskite type complex compound, and/or the thing which contains at least one sort of Mg ion and Zn ion to B site. Moreover, these perovskite type complex compounds  $ABO_3$  It is characterized by receiving and making into the component of a dielectric layer what added MnO or other manganese compounds not more than 1mol% as Mn ion. Moreover, in these stacked type ceramic condensers, it is characterized by an internal electrode being a silver palladium alloy, and the ratio of the silver in this silver palladium alloy is characterized by being 90% or less 50% or more further again.

[0011]

[Embodiments of the Invention] It sets to this invention and is a relaxer 3, i.e.,  $ABO$ . In ratio  $A/B \geq 1$  of A site ion of the perovskite type complex compound expressed, and B site ion, while sintering is promoted and it can sinter at low temperature more, it becomes the cause as for which the second phase makes reliability bad be easy to remain to the grain boundary of a sintered compact. When the rate of insufficient of A site becomes large, sintering is checked and it becomes impossible to, employ the feature of low temperature sintering efficiently on the other hand, although the second phase stops being able to remain to a grain boundary easily in  $A/B < 1$ . The limitation that the influence can be suppressed as much as possible is 2.5% of rates of insufficient,  $A/B = 0.975$  [ i.e., ].

[0012] Since there is a well-known example of [ thickness / between dielectric layers ] about 2 micrometers in 7 micrometers and the diameter of crystal grain in the stacked type ceramic condenser using the relaxer about the thickness of a dielectric layer, if three crystal grain children exist in a dielectric-layer monostromatic, it can be said that reliability is securable. Therefore, if the thickness of an effective dielectric layer is 9 micrometers or more when the minimum of the diameter of crystal grain is set to 3 micrometers, even if it carries out grain growth, it will be presumed that reliability is securable from a well-known example.

[0013] the thickness of an effective dielectric layer is in the conventional technology in the stacked type ceramic condenser which is less than 9 micrometers -- by 3 micrometers or less, three or more crystal grain children exist [ the mean particle diameter of ceramics ] per dielectric-layer monostromatic like However, since the number of the crystal grain children per dielectric-layer monostromatic will become less than [ it ] depending on a place if a mean particle diameter exceeds 3 micrometers, a crystal grain child's grain-boundary phase and the existence of the second-layer so-called existence have big influence on reliability. That is, the abundance ratio to B site of A site of a relaxer is limited to the ratio of this invention. On the other hand, if the thickness of a dielectric layer is less than 3 micrometers, even if a hit crystal grain child exists only in a piece, a mean particle diameter will be further set to 3 micrometers or less. Also in such a case, although a hit crystal grain child piece is much more desirable if it is going to enlarge specific inductive capacity of a dielectric as much as possible, it is required to fill the A/B site ratio of this invention too. in addition, a dielectric layer -- since the diameter of crystal grain is further set to 1 micrometer or less by the hit crystal grain child piece for much more thickness to be set to 1 micrometer or less and specific inductive capacity becomes low, it cannot

be said that it is useful

[0014] For the reason explained above, in the stacked type ceramic condenser of this invention, the mean particle diameter of the crystal grain child from whom the thickness of a dielectric layer constitutes 1-micrometer or more less than 9 micrometers and a dielectric layer is equal to the thickness of a dielectric layer, or let it be the requirement for composition to exceed 3 micrometers.

[0015] ABO<sub>3</sub> in this invention Although it is desirable that Pb ion is main as for A site of the perovskite type complex compound expressed, the same effect is acquired even if the part is replaced with Ba, Sr, or calcium ion. However, if the substitution ratio exceeds 5%, sintering will be checked and the feature of low temperature sintering will become is hard to be acquired. Therefore, it is suitable for A site of a perovskite type complex compound to contain Pb ion 95% or more. Moreover, although there may be much combination in a perovskite type complex compound, it is desirable to include W ion in principal component composition of B site, in order to make it sinter below 1000 degrees C, and to include at least one sort of Mg ion and Zn ion further. Moreover, what contains Nb ion with Zn ion can be used similarly. ABO<sub>3</sub> being used by this invention, speaking concretely, the suitable example of a perovskite type complex compound expressed -- Pb (Zn<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) -- O<sub>3</sub>, Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) O<sub>3</sub>, and Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> etc. -- it is . In order that, as for what does not contain these, sintering temperature may exceed 1000 degrees C or 1000 degrees C, although an effect is accepted, it is not so desirable. Moreover, although Mn is usually added by the dielectric materials for stacked type ceramic condensers, since sintering will be checked if the addition of Mn exceeds one-mol% as Mn, there is a problem. Therefore, it sets to this invention and is ABO<sub>3</sub>. It is desirable to make into the component of a dielectric layer what added MnO or other manganese compounds not more than 1mol% as Mn ion to the perovskite type complex compound expressed.

[0016] Moreover, although it is most that a silver palladium alloy is used on the stacked type ceramic condenser using the relaxer by the internal electrode, since the melting point will become 1000 degrees C or less if the ratio of Ag in this alloy exceeds 90%, it is not desirable. If the ratio of Pd is made to increase, although reliability will improve on the other hand, since it leads also to a cost rise, as for the ratio of Pd, it is desirable that it is less than 50%.

[0017]

[Example] Hereafter, although the detail of this invention is explained using an example, this invention is not limited to these examples.

[0018] the relaxer principal component composition used for example 1 dielectric materials -- 30Pb(s)(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) O<sub>3</sub>-30Pb(nickel<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-40PbTiO<sub>3</sub> \*\* -- carrying out -- as an accessory constituent -- Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> one mol of principal components -- receiving -- 1.0-mol% -- it added further -- one mol of principal components -- receiving -- PbO -- 1.0-mol% -- the reduced composition was chosen Dielectric powder was compounded by the usual oxide method. That is, dielectric powder was obtained by grinding it for 72 hours and drying it with the aforementioned ball mill, again, after carrying out weighing capacity, mixing with a lead resin ball through water by the resin pot for 72 hours so that it may become a predetermined ratio, and carrying out temporary quenching of the oxide (PbO, MgO, WO<sub>3</sub>, NiO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>) of each component at 750-800 degrees C through filtration and dryness. The particle size of dielectric powder has desirable 0.3 micrometers or less because of thin-layer-izing of a green sheet. The obtained dielectric powder was distributed in the organic solvent with the organic binder, the slurry was produced, and the ceramic green sheet with a thickness of 8 micrometers was produced by the doctor blade method on the carrier film. The silver palladium paste was printed with screen printing as an internal electrode on the green sheet, by exfoliating from a carrier film, the green sheet after dryness was cut in the configuration of a predetermined chip, after carrying out thermocompression bonding, cutting, a laminating, and, and the raw layered product of a stacked type ceramic condenser was obtained. The number of laminatings of the sheet with which the silver palladium ratio of the used internal electrode printed the internal electrode 75% palladium 25% of silver was made into 80 sheets. The raw layered product was calcinated at 900 degrees C - 1000 degrees C, after disassembling a binder at 450 degrees C - 500 degrees C. By printing a silver paste on the ends of the calcinated chip capacitor, the terminal electrode was formed and the stacked type ceramic condenser was produced.

[0019] It asked for the mean particle diameter of the crystal grain child of a sintered compact by the method shown in drawing 1 from the secondary electron image by the scanning electron microscope (SEM) of the fracture surface of the produced stacked type ceramic condenser. That is, the straight line of length L was drawn so that only a crystal grain child might be crossed on a photograph, and L/n when setting to n the number of crystal grain children which the straight line crosses was made into the mean particle diameter D. The data of the accumulation poor number of insulation resistance [ in / a reliability evaluation examination / the relation between a mean particle diameter, insulation resistance, and burning temperature drawing 3 , and / for the relation between a mean particle diameter, a dielectric breakdown voltage (average of 10P), and burning temperature / to drawing 4 ] were shown for the relation of the mean particle diameter of a stacked type ceramic condenser, specific inductive capacity, and burning temperature

which were produced in Table 1, respectively. / drawing 2 Specific inductive capacity was calculated by calculation from the electrostatic capacity which impressed and measured the alternating current of 1kHz - 1Vrms using the LCR meter. The formula is as follows.

$$\text{Epsilon} = \text{Cd} / \text{epsilon}_0 \text{S} (n-1)$$

epsilon is specific inductive capacity and epsilon<sub>0</sub> here. The dielectric constant in the inside of a vacuum and d show the number of layers [ area / effective lap / of an internal electrode ] of the dielectric with which the thickness of the effective layer of a dielectric and S are formed and, as for n, the internal electrode is formed. It asked for d and S by cross-section observation of a sample.

[0020] Insulation resistance calculated 10VDC(s) by calculation from the leakage-current value 60 seconds after after impression. The dielectric breakdown voltage carried out the pressure up of the applied voltage in a second in 20v /, and made the voltage value when 1mA current flows to a capacitor the dielectric breakdown voltage. The reliability evaluation examination was investigated by measuring aging of the insulation resistance when impressing the voltage of rated voltage x1 under the high-humidity/temperature of 85-degree-CRH[ -85 - 95%] %, when the voltage of rated voltage x2 was impressed at 125 degrees C. Rated voltage was set to 10V in this example.

[0021]

[Table 1]

		100H	250H	500H	750H	1000H	2000H	3000H
高温負荷試験 125℃20 DCV	880℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	900℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	920℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	940℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	960℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	980℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
耐湿負荷試験 85℃10 DCV 85~95RH%	880℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20
	900℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	920℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	940℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	960℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	980℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

It is 50Pb(s)(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>) O<sub>3</sub>-20Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>-30PbTiO<sub>3</sub> about the relaxer principal component composition used for example 2 dielectric materials. It carries out. as an accessory constituent -- Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> one mol of principal components -- receiving -- 0.5-mol% -- adding -- further -- one mol of principal components -- receiving -- PbO -- 2.5-mol% -- the reduced composition was used Dielectric powder and the stacked type ceramic condenser were produced according to the method shown in the example 1. The data of the accumulation poor number of insulation resistance [ in / a reliability evaluation examination / the relation between a mean particle diameter, insulation resistance, and burning temperature drawing 6 , and / for the relation between a mean particle diameter, a dielectric breakdown voltage, and burning temperature / to drawing 7 ] were shown for the relation between the mean particle diameter of a stacked type ceramic condenser and specific inductive capacity, and burning temperature in Table 2, respectively. / drawing 5 The measuring method of each property followed the method shown in the example 1.

[0022]

[Table 2]

		100H	250H	500H	750H	1000H	2000H	3000H
高温負荷試験 125℃20 DCV	860℃	0/50	0/50	0/50	0/50	1/50	1/50	2/50
	880℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	900℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	920℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	940℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	960℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50
	980℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	1/50
耐湿負荷試験 85℃10 DCV 85～95RH%	860℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20	2/20
	880℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	900℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	920℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	940℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	960℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	980℃	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

the relaxer principal component composition used for example of comparison 1 dielectric materials -- 30Pb(s) (Mg1/2W1/2) O3-30Pb(nickel1/3Nb 2/3) O3-40PbTiO3 \*\* -- carrying out -- as an accessory constituent -- Pb (Mn1/3Nb 2/3) O3 one mol of principal components -- receiving -- 1.0-mol% -- it added It differed in the example 1 and PbO was taken as the amount of stoichiometries to the total of B site ion. Dielectric powder and the stacked type ceramic condenser were produced according to the method shown in the example 1. The data of the accumulation poor number of insulation resistance [ in / a reliability evaluation examination / the relation between a mean particle diameter and insulation resistance, and burning temperature drawing 9 , and / for the relation between a mean particle diameter and a dielectric breakdown voltage, and burning temperature / to drawing 10 ] were shown for the relation between the mean particle diameter of a stacked type ceramic condenser and specific inductive capacity, and burning temperature in Table 3, respectively. / drawing 8 The measuring method of each property followed the method shown in the example 1.

[0023]

[Table 3]

		100H	250H	500H	750H	1000H	2000H	3000H
高温負荷試験 125℃20 DCV	880℃	0/50	0/50	1/50	1/50	2/50	2/50	2/50
	900℃	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	1/50	1/50
	920℃	0/50	2/50	5/50	6/50	15/50	18/50	32/50
	940℃	0/50	3/50	12/50	18/50	35/50	50/50	
	960℃	34/50	50/50					
	980℃	50/50						
耐湿負荷試験 85℃10 DCV 85～95RH%	880℃	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	2/20	2/20
	900℃	0/20	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	1/20
	920℃	0/20	1/20	1/20	1/20	2/20	4/20	6/20
	940℃	2/20	2/20	3/20	4/20	5/20	5/20	7/20
	960℃	5/20	8/20	13/20	15/20	20/20		
	980℃	12/20	20/20					



[0024]

[Effect of the Invention] The effect which this invention exerts on the reliability evaluation exerted on an electrical property (specific inductive capacity, insulation resistance), breakdown voltage, an elevated-temperature load characteristic, and a moisture-proof load characteristic is clear if an example and the example of comparison are seen. That is, by the composition system containing W, or W and Zn, even if it uses for a dielectric the composition which reduced PbO, specific inductive capacity fully becomes high by baking around 900 degrees C. the inclination for specific inductive capacity to become large if the mean particle diameter of a crystal becomes large -- an example and the example of comparison -- although it sees also in any, it can be said for specific inductive capacity to exceed 15000 that the mean particle diameter of a sintered-compact crystal needs to exceed 3 micrometers Even if a mean particle diameter exceeds 3 micrometers, in an example, especially the fall of insulation resistance and breakdown voltage is not seen. Moreover, in an elevated-temperature load test and an anti-humidity load test, most falls of the insulation resistance by failure are not seen. Although the defect has occurred in 880 degrees C or 860-degree-C baking, since burning temperature is low, this is considered because sintering is inadequate a little.

[0025] If it calcinates until a mean particle diameter exceeds 3 micrometers in the example of comparison to it, although specific inductive capacity will become high, insulation resistance and breakdown voltage fall, and the number of accumulation with poor insulation resistance by failure increases them remarkably as burning temperature becomes high especially in an elevated-temperature load test and an anti-humidity load test.

[0026] Thus, although some burning temperature becomes high also except the composition shown in the example, the same inclination as the result shown in the example is acquired. Moreover, although specific inductive capacity changes a lot by the composition ratio, it is desirable to set the mean particle diameter of a crystal to 3 micrometers or more too, for obtaining the specific inductive capacity of dielectric original.

---

[Translation done.]

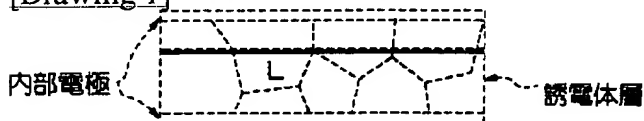
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

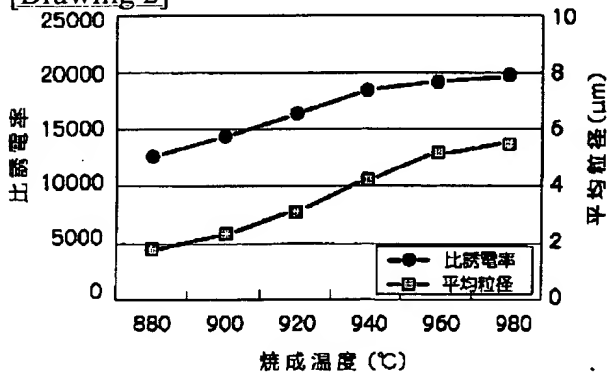


$$\text{平均粒径} D = L / n$$

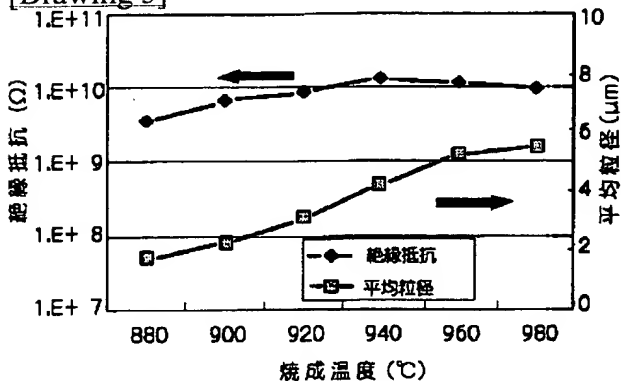
L = ラインの長さ

n = ラインが横切る粒子の数

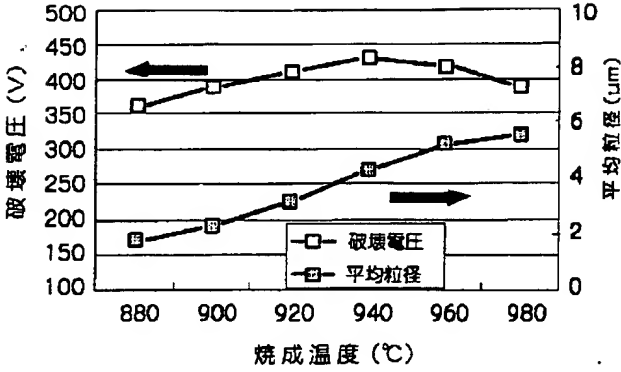
[Drawing 2]



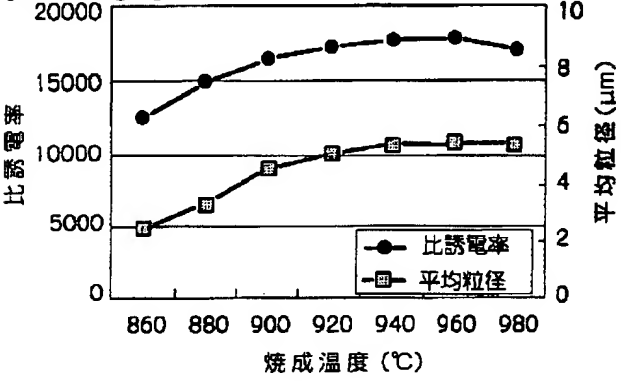
[Drawing 3]



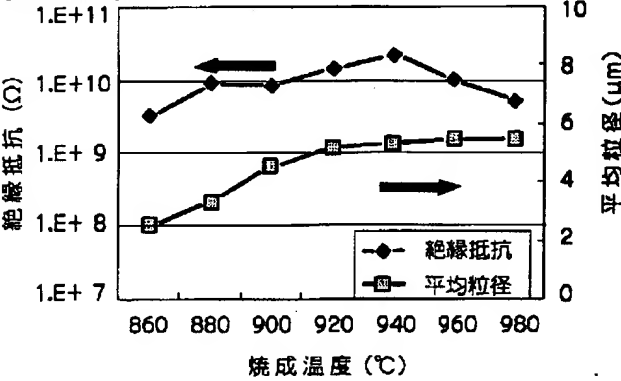
[Drawing 4]



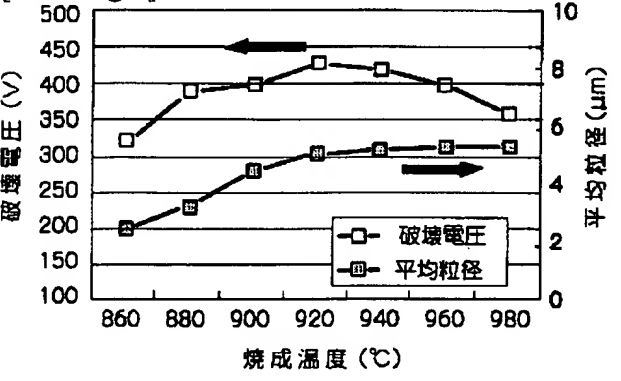
[Drawing 5]



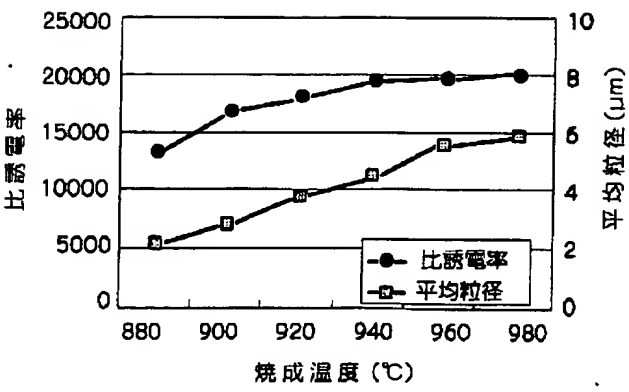
[Drawing 6]



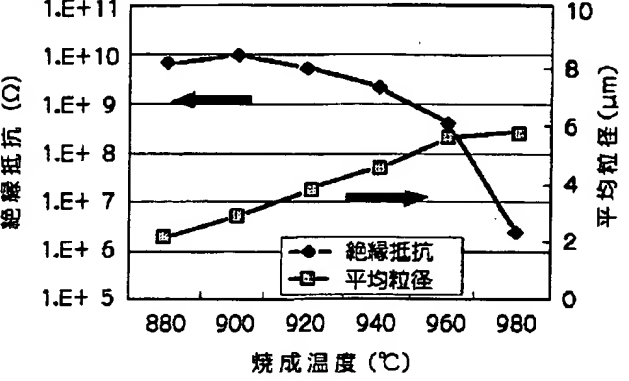
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Drawing 10]

